

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marija Barta

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Hrvoje Juretić, dipl. ing.

Student:

Marija Barta

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Hrvoju Juretiću na razumijevanju, stručnim savjetima i pomoći tijekom izrade završnog rada.

Marija Barta



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Marija Barta**

Mat. br.: 0035179771

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

Razgradnja prirodnih organskih tvari u vodi UV/H₂O₂ postupkom

Naslov rada na
engleskom jeziku:

Degradation of natural organic matter in water by UV/H₂O₂ process

Opis zadatka:

Prisutnost prirodnih organskih tvari u površinskim i podzemnim vodama uzrokuje brojne probleme u pripremi pitke vode koji između ostalog uključuju pogoršanje organoleptičkih svojstava vode, povećanu potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava uz posljedično povećano nastajanje mulja i štetnih dezinfekcijskih nusprodukata te poticanje biološkog obraštanja u distribucijskim sustavima. Stoga su se u novije vrijeme kao alternativa konvencionalnim tehnološkim postupcima nametnuli napredni oksidacijski postupci koji počivaju na generiranju vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala, prikladnih za razgradnju organskih spojeva u vodi.

U okviru ovog rada potrebno je:

- opisati surogatne parametre za kvantifikaciju prirodnih organskih tvari u vodi te objasniti njihovu ulogu u nastajanju dezinfekcijskih nusprodukata;
- prikazati osnovne značajke UV/H₂O₂ naprednog oksidacijskog postupka;
- osmisliti i izvesti eksperimentalni postav za ispitivanje razgradnje prirodnih organskih tvari u vodi UV/H₂O₂ postupkom.

Dobivene rezultate potrebno je adekvatno obraditi i kritički raspraviti.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

25. studenog 2014.

Rok predaje rada:

1. rok: 26. veljače 2015.

2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.

2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Hrvoje Juretić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Igor Balen

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VII
SUMMARY	VIII
1 UVOD	1
2 PRIRODNE ORGANSKE TVARI.....	2
2.1 Porijeklo prirodnih organskih tvari u vodi	2
2.2 Surogatni parametri.....	4
2.2.1 Ukupni organski ugljik (UOU) i otopljeni organski ugljik (OOU)	4
2.2.2 UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija (SUVA)	5
2.2.3 Raspodjela molekulskih masa	6
2.2.4 Biorazgradive organske tvari.....	7
2.2.5 Frakcionacijska izolacija na sintetskim smolama	7
3 DEZINFEKCIJSKI NUSPRODUKTI	9
3.1 Trihalometani	10
3.2 Halooctene kiseline	10
4 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTUPCI	12
4.1 Ultraljubičasto (UV) zračenje.....	13
4.2 UV/H ₂ O ₂ postupak.....	14
5 EKSPERIMENTALNI DIO	17
5.1 Karakterizacija parametara.....	17
5.1.1 Predmetna voda.....	17
5.1.2 Vodikov peroksid.....	17
5.2 Laboratorijski eksperimentalni sustav i mjerna oprema	18
5.2.1 UV reaktor	18
5.2.2 UV-VIS spektrofotometar	19
5.2.3 Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator	20
5.3 Eksperimentalni postupak	21
6 REZULTATI I RASPRAVA.....	23
6.1 Rezultati mjerenja UV apsorbancije pri 254 nm i koncentracije otopljenog organskog ugljika u vodi.....	23
6.1.1 Mjerenje A – izravna fotoliza	23
6.1.2 Mjerenje B – UV/H ₂ O ₂ postupak uz dozu vodikovog peroksida od 50 mg/L	23
6.1.3 Mjerenje C – UV/H ₂ O ₂ postupak uz dozu vodikovog peroksida od 100 mg/L ..	24
6.1.4 Mjerenje D – UV/H ₂ O ₂ postupak uz dozu vodikovog peroksida od 150 mg/L ..	25
6.1.5 Mjerenje E – pokušaj oksidativne razgradnje s vodikovim peroksidom	26
6.1.6 Mjerenje F i G – UV/H ₂ O ₂ postupak uz doze H ₂ O ₂ od 200 i 300 mg/L.....	26
6.1.7 Mjerenje H – UV/H ₂ O ₂ postupak uz dozu vodikovog peroksida od 400 mg/L ..	27

6.1.8	Mjerenje I i J – UV/H ₂ O ₂ postupak uz doze H ₂ O ₂ od 500 i 1000 mg/L	28
6.2	Rasprava	29
6.2.1	Utjecaj UV zračenja u prisutnosti H ₂ O ₂	29
6.2.2	Utjecaj izravnog UV zračenja	31
6.2.3	Utjecaj H ₂ O ₂ bez UV zračenja	31
7	ZAKLJUČAK	32
	LITERATURA	34
	PRILOZI	36

POPIS SLIKA

Slika 1.	Predložena struktura huminske kiseline prema [8]	3
Slika 2.	Klasifikacija organskih tvari u vodi	5
Slika 3.	Apsorpcijski spektri H_2O_2 i prirodnih organskih tvari u županjskoj vodi	16
Slika 4.	UV reaktor	19
Slika 5.	UV-VIS spektrofotometar (HP 8453)	20
Slika 6.	Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator (Shimadzu TOC-V _{CPH})	21
Slika 7.	Izravna UV fotoliza	23
Slika 8.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 50 mg/L	24
Slika 9.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 100 mg/L	25
Slika 10.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 150 mg/L	25
Slika 11.	Pokušaj oksidativne razgradnje POT-a s 150 mg/L H_2O_2	26
Slika 12.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 200 mg/L	27
Slika 13.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 300 mg/L	27
Slika 14.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 400 mg/L	28
Slika 15.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 500 mg/L	29
Slika 16.	UV/ H_2O_2 postupak; doza H_2O_2 = 1000 mg/L	29
Slika 17.	Dijagram optimiranja doze H_2O_2 za maksimalni $\Delta NPOC$	30

POPIS TABLICA

Tablica 1. Uobičajene frakcije POT-a i odgovarajući rasponi molekulskih masa	8
Tablica 2. Parametri bunarske vode iz Županje	17

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
UT	°nj	ukupna tvrdoća
G	mS/cm	el. vodljivost
m-alk	mval/L	m-alkalitet
p-alk	mval/L	p-alkalitet
CaT	°nj	kalcijeva tvrdoća
TOC	mg/L	ukupni organski ugljik
γ	mg/L	koncentracija
V	L	volumen
ε	$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	molarni apsorpcijski koeficijent
c	mol L^{-1}	koncentracija tvari u otopini
l	cm	duljina puta svjetlosti kroz uzorak
M	mg mol^{-1}	molarna masa
h	J s	Planckova konstanta
c	m s^{-1}	brzina svjetlosti u vakuumu
λ	nm	valna duljina svjetlosti
NOP		napredni oksidacijski postupci (engl. <i>advanced oxidation processes – AOPs</i>)
POT		prirodne organske tvari (engl. <i>natural organic matter – NOM</i>)
OOU		otopljeni organski ugljik (engl. <i>dissolved organic carbon – DOC</i>)
UV ₂₅₄		UV apsorbanacija pri valnoj duljini 254 nm
SUVA		specifična UV apsorbanacija (engl. <i>specific UV absorbance</i>)
HOA		hidrofobna kiselina (engl. <i>hydrophobic acid</i>)
DNP		dezinfekcijski nusprodukti (engl. <i>disinfection byproducts – DBPs</i>)
UOU		ukupni organski ugljik (engl. <i>total organic carbon – TOC</i>)
MWD		raspodjela molekulskih masa (engl. <i>molecular weight distribution</i>)
BOM		biorazgradive organske tvari (engl. <i>biodegradable organic matter</i>)
DOM		otopljene organske tvari (engl. <i>dissolved organic matter</i>)
SOU		suspendirani organski ugljik (engl. <i>particulate organic carbon – POC</i>)

SEC	kromatografija isključenjem po veličini (engl. <i>size exclusion chromatography</i>)
DBPfp	potencijal za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata (engl. <i>disinfection byproduct formation potential</i>)
BOT	biorazgradive organske tvari
BOOU	biorazgradivi otopljeni organski ugljik (engl. <i>biodegradable dissolved organic carbon – BDOC</i>)
AOU	asimilirani organski ugljik (engl. <i>assimilable organic carbon – AOC</i>)
THM	trihalometani (engl. <i>trihalomethanes</i>)
HAA	halooctene kiseline (engl. <i>haloacetic acids</i>)
GAC	filtar s aktivnim ugljenom u granulama (engl. <i>granular activated carbon</i>)
BAC	filtar s biološki aktivnom ugljenu (engl. <i>biological activated carbon</i>)
UV	ultraljubičasto (eng. <i>ultraviolet</i>)
NDIR	nedisperzijski infracrveni (engl. <i>non-dispersive infrared</i>)
TC	ukupni ugljik (engl. <i>total carbon</i>)
NPOC	engl. <i>non-purgeable organic carbon</i>

SAŽETAK

Ovim radom proučavana je razgradnja prirodnih organskih tvari u podzemnim i površinskim vodama putem vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala, generiranih kao posljedica djelovanja UV zračenja u prisutnosti vodikovog peroksida. Kao izvor UV zračenja koristi se niskotlačna živina lampa pri valnoj duljini od 254 nm. UV-VIS spektrofotometar i uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika, TOC analizator, primjenjivani su za praćenje rezultata te određivanje optimalne koncentracije vodikovog peroksida pri kojoj će UV/H₂O₂ postupak biti najučinkovitiji. Provedena su ispitivanja djelovanja izravnog UV zračenja, vodikovog peroksida bez UV svjetlosti i UV zračenja u prisutnosti vodikovog peroksida na razgradnju prirodnih organskih tvari. Rezultati su pokazali da UV zračenje u prisutnosti vodikovog peroksida ima velik utjecaj na razgradnju prirodnih organskih tvari u vodi, dok vodikov peroksid bez izlaganja UV zračenju nema nikakav utjecaj.

Ključne riječi: prirodne organske tvari, napredni oksidacijski procesi, hidroksilni radikali, UV zračenje, vodikov peroksid

SUMMARY

The purpose of this study was investigation of degradation of natural organic matter in ground and surface waters through very reactive hydroxyl radicals, generated as a result of UV radiation in the presence of hydrogen peroxide. As a source of UV radiation is used low-pressure mercury lamp at wavelength of 254 nm. UV-VIS spectrofotometer and the device for measuring total organic carbon, TOC analyzer, were applied to monitor the results and to determine the optimal concentration of hydrogen peroxide in which the UV/H₂O₂ process will be the most effective. We did the investigation of effects of direct UV radiation, hydrogen peroxide without UV light and UV radiation in the presence of hydrogen peroxyde of the degradation of natural organic matter. The results showed that UV radiation in the presence of hydrogen peroxyde has a large influence on the degradation of natural organic matter in the water, while hydrogen peroxyde without exposure to UV radiation has no effect.

Key words: natural organic matter, advanced oxidation processes, hydroxyl radicals, UV radiation, hydrogen peroxyde

1 UVOD

Voda je sastavni dio svega života na planetu Zemlji. Najznačajniji izvor pitke vode su podzemne vode, međutim, za vodoopskrbu je osim upotrebljive količine podzemnih voda, potrebno i da njihova kvaliteta bude odgovarajuća [1].

U posljednjih 10-20 godina povećala se koncentracija prirodnih organskih tvari u površinskim i podzemnim vodama [2]. Prisutnost prirodnih organskih tvari u površinskim i podzemnim vodama, kao posljedica hidrološkog ciklusa, uzrokuje brojne probleme u pripremi pitke vode koji između ostalog uključuju pogoršanje organoleptičkih svojstava vode, povećanu potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava.

Istraživanja su pokazala da se upotrebom konvencionalnih tehnoloških postupaka obrade vode povećava nastajanje mulja i štetnih dezinfekcijskih nusprodukata te se potiče biološko obraštanje u distribucijskim sustavima. Stoga se u novije vrijeme, pod djelovanjem sve strožih zakonskih regulativa, nameće potreba za pronalaskom i razvojem novih alternativnih postupaka obrade vode među kojima su i napredni oksidacijski postupci (engl. *advanced oxidation processes – AOPs*). Napredni oksidacijski postupci (NOP) temelje se na generiranju vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala, prikladnih za razgradnju organskih spojeva u vodi.

Cilj ovog završnog rada je ispitati djelovanje i učinkovitost naprednog oksidacijskog postupka, UV/H₂O₂, na razgradnju organskih spojeva u vodi te mogućnost kasnije primjene.

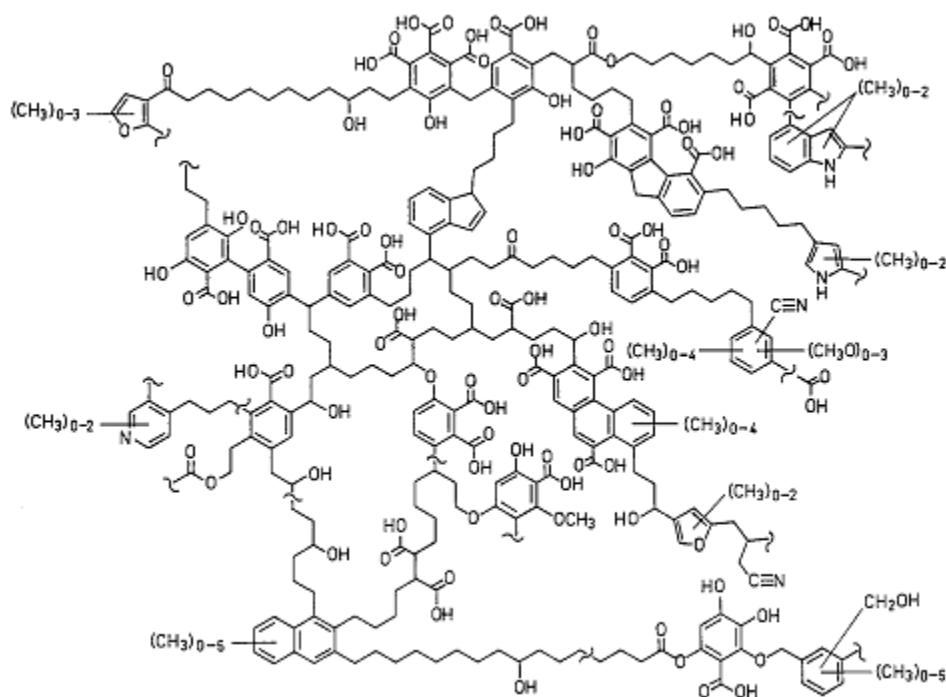
2 PRIRODNE ORGANSKE TVARI

2.1 Porijeklo prirodnih organskih tvari u vodi

Prirodne organske tvari (engl. *natural organic matter* – *NOM*) odnose se na skupinu organskih kemijskih spojeva koji se nalaze u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. One su rezultat, u velikoj mjeri, raspadanja biljnog materijala (kopnene i vodene biljke) i različitih bioloških aktivnosti koje uključuju metaboličke aktivnosti algi, prazivotinja (protozoa) i mikroorganizama kao i izlučevine od riba i drugih vodenih organizama [3, 4]. Prirodne organske tvari (POT) složena su smjesa organskih spojeva čije se molekule sastoje od alifatskih lanaca i aromatskih prstena na koje su vezane brojne funkcionalne skupine kao što su amidna, karboksilna, hidroksilna, ketonska i različite manje funkcionalne skupine [3, 5]. Primjeri prirodnih organskih tvari su proteini, aminokiseline, polisaharidi, huminske i fulvinske kiseline. Dok proteini, aminokiseline i polisaharidi pripadaju nehuminskim tvarima, huminska i fulvinska kiselina pripadaju huminskim tvarima koje čine približno polovicu otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – *DOC*) u vodi [6]. Svi ti spojevi dijele neke zajedničke karakteristike, ali se prilično razlikuju s obzirom na veličinu i reaktivnost. Sadržaj i sastav prirodnih organskih tvari – a prema tome i njihova reaktivnost – vrlo je promjenjiv i ovisi o vrsti organske tvari (alohtona nasuprot autohtona), temperaturi, pH-vrijednosti, ionskoj jakosti, prisutnim kationima u vodi te o prisutnim fotolitičkim i mikrobiološkim postupcima razgradnje [5].

Heterogeni sastav prirodnih organskih tvari otežava njihovu kvantifikaciju i karakterizaciju [7]. Molekulska masa prirodnih organskih tvari je u rasponu od 100 do 100 000 daltona (Da)^{*}, što spada u koloidne veličine tvari.

^{*} Unificirana atomska masena jedinica (u) i dalton (Da) alternativni su nazivi za istu jedinicu koja je jednaka jednoj dvanaestini mase nuklida ugljika ^{12}C , približne vrijednosti $1,66054 \times 10^{-27}$ kg. Dalton se može kombinirati sa SI prefiksima kod izražavanja masa velikih molekula, npr. kilodalton (kDa), ili megadalton (MDa).



Slika 1. Predložena struktura huminske kiseline prema [8]

Koncentracija i reaktivnost prirodnih organskih tvari u vodi ovisi o karakteristikama slivnog područja, godišnjim promjenama temperatura i padalina, dugotrajnim klimatskim promjenama te o ljudskim i životinjskim aktivnostima. Obično su vrijednosti mjerenja svih organskih parametara veća u ljetnim mjesecima i opadaju zimi i u proljeće, iako to nije uvijek slučaj. Prirodne organske tvari koje ulaze u vodu izvana nazivamo alohtonima, a koje se stvaraju unutar vode nazivamo autohtonima. Alohtone organske tvari ulaze u površinske vode ispiranjem tla. Prema tome, karakteristike sliva, uključujući vegetaciju, tlo, topografiju i korištenje zemlje mogu utjecati na količinu i reaktivnost prirodnih organskih tvari u vodi određenog područja. Autohtone prirodne organske tvari povezane su s aktivnošću i raspadanjem algi i makrofita te treba izbjegavati uvjete povoljne za njihov rast, na primjer, visoku razinu hranjivih tvari, osobito fosfora [7].

Uzorci vode u kojoj dominiraju alohtone prirodne organske tvari visoko su aromatični i hidrofobni, dok uzorci vode s mješovitim alohtonim i autohtonim prirodnim organskim tvarima sadrže veći dio hidrofilnih spojeva. Aromatičnost, često kvantificirana UV apsorbancijom pri 254 nm (UV_{254}) i specifičnom UV apsorbancijom (SUVA), općenito je povezana s hidrofobnim kiselinama (engl. *hydrophobic acid* – HOA) kao dijelom prirodnih organskih tvari.

Male bare, močvare i umjetne akumulacije sirove vode često su karakterizirane visokom koncentracijom alohtonih prirodnih organskih tvari [7].

2.2 Surogatni parametri

Iako prirodne organske tvari same po sebi ne predstavljaju rizik za zdravlje ljudi, njihovom uklanjanju posvećuje se sve više pažnje zbog nastajanja kancerogenih nusprodukata pri dezinfekciji vode s nedovoljno reduciranim sadržajem otopljenog organskog ugljika [9].

Zbog heterogene prirode prirodnih organskih tvari teško je predvidjeti količinu dezinfekcijskih nusprodukata (engl. *disinfection byproduct* – *DBP*) koja može nastati tijekom postupka dezinfekcije. Iz tog razloga predloženi su neki uobičajeni parametri vode kao prikladni nadomjesci pri pokušaju kvantifikacije i karakterizacije prirodnih organskih tvari iz kojih nastaju dezinfekcijski nusprodukti. Ti parametri su: ukupni organski ugljik (engl. *total organic carbon* – *TOC*), otopljeni organski ugljik (DOC), UV₂₅₄ apsorbancija i specifična UV apsorbancija SUVA₂₅₄ (engl. *specific UV absorbance* – *SUVA*), raspodjela molekulskih masa (engl. *molecular weight distribution* – *MWD*), biorazgradive organske tvari (engl. *biodegradable organic matter* – *BOM*), frakcionacijska izolacija na sintetskim smolama [4, 5, 7].

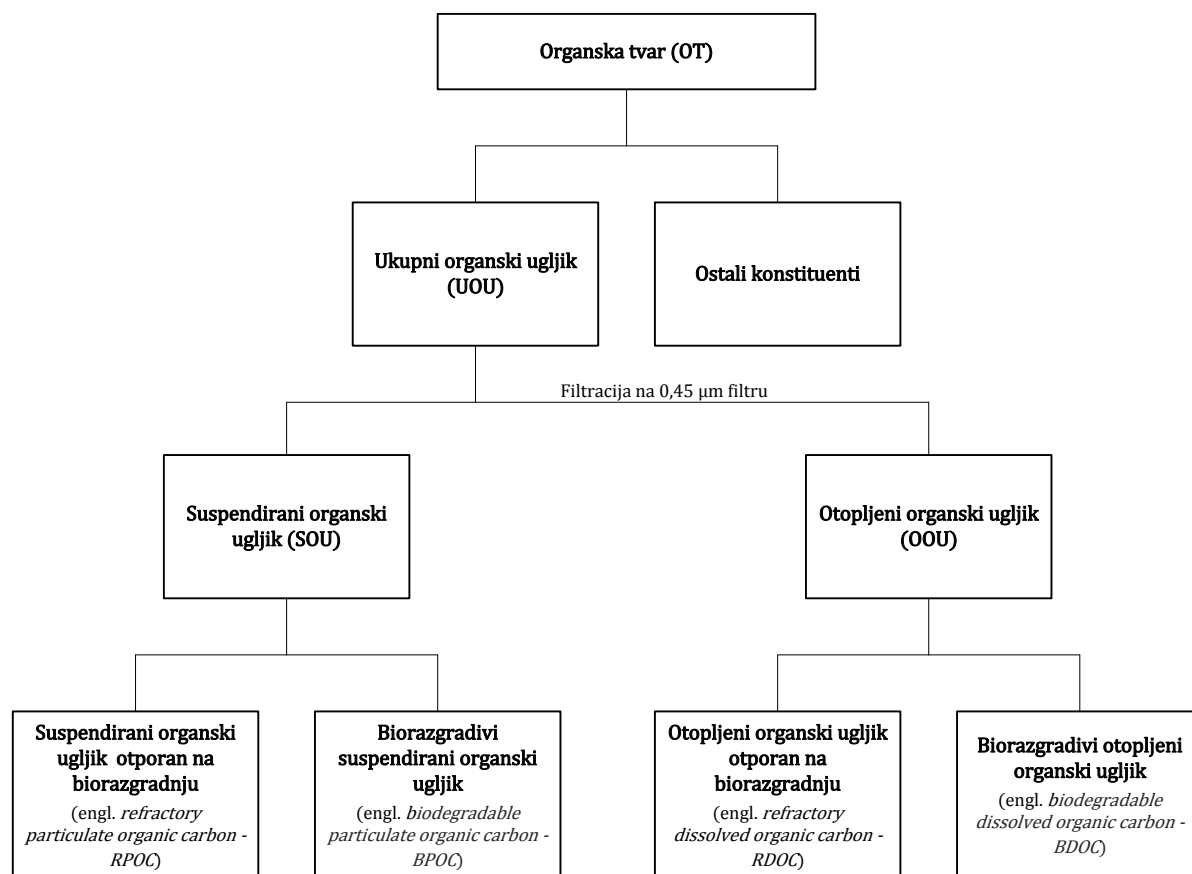
Istraživanja otopljenih organskih tvari (engl. *dissolved organic matter* – *DOM*) mogu biti podijeljena u dvije kategorije: istraživanje vode kao cjeline, gdje su otopljene organske tvari karakterizirane u vodi s njenim anorganskim konstituentima te istraživanje frakcija otopljenih organskih tvari izoliranih iz vode i anorganskih konstituenata.

2.2.1 Ukupni organski ugljik (UOU) i otopljeni organski ugljik (OOU)

Određivanje ukupnog organskog ugljika koristi se za kvantificiranje prisutne organske tvari u vodi. Ukupni organski ugljik često se uzima kao sinonim za prirodne organske tvari jer organska onečišćivala u prirodnim sustavima u pravilu čine tek neznatan dio ukupnog organskog ugljika [5].

Prva karakterizacija POT-a može se temeljiti na podjeli ukupnog organskog ugljika na frakcije kao što su otopljeni organski ugljik (OOU) i suspendirani organski ugljik (engl. *particulate organic carbon* – *POC*). Suspendirani organski ugljik (SOU) je dio ukupnog organskog ugljika zadržan na filteru membrani promjera pora 0,45 µm. Otopljeni organski

ugljik je pak dio ukupnog organskog ugljika koji prolazi kroz filter membranu promjera pora 0,45 μm . Važno je naglasiti da je definicija otopljenog organskog ugljika operacijska jer znatna količina koloidnog (neotopljenog) materijala može proći kroz 0,45-mikrometerski filter. Udio SOU-a u ukupnom organskom ugljiku u pravilu je ispod 10%. Koncentracija OOU-a kreće se u rasponu od 0,1 mg/L kod podzemnih voda do 50 mg/L u močvarama [5].



Slika 2. Klasifikacija organskih tvari u vodi

2.2.2 UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija (SUVA)

Prirodne organske tvari koje u reakciji s klorom tvore dezinfekcijske nusprodukte (DNP), zbog svoje kemijske strukture apsorbiraju UV svjetlost pri određenim valnim duljinama (uključujući 254 nm). UV apsorbancija pri 254 nm (UV_{254}), isto kao i UOU te OOU, služi kao grubi pokazatelj ukupne koncentracije POT-a [5]. Profiltriranom uzorku vode odredi se pomoću spektrofotometra apsorbancija UV svjetla pri valnoj duljini $\lambda = 254 \text{ nm}$, pri čemu fotoaktivni dijelovi molekula prirodnih organskih tvari (kromofori) apsorbiraju energiju UV zračenja.

UV apsorbancija pri 254 nm podijeljena s koncentracijom otopljenog organskog ugljika daje vrijednost specifične UV apsorbancije ($SUVA_{254}$) koja se može koristiti za predviđanje aromatičnosti otopljene organske tvari. Vode s visokom vrijednošću $SUVA_{254}$ u pravilu su bogate hidrofobnim POT-om, tj. huminskim tvarima. Prema tome, specifična UV apsorbancija ukazuje na aromatske spojeve u otopljenom organskom ugljiku i može se koristiti za procjenu kemijske prirode OOU-a na nekom mjestu. Međutim, potrebno je naglasiti da visoki sadržaj nitrata (NO_3^-) može ometati mjerenja u vodama s niskim sadržajem otopljenog organskog ugljika [5].

SUVA također može biti koristan pokazatelj uspješnosti uklanjanja prirodnih organskih tvari koagulacijom. S obzirom na to da je poznato da je koagulacija učinkovita u uklanjanju prekursora dezinfekcijskih nusprodukata, smatra se da se specifična UV apsorbancija (SUVA) može koristiti za predviđanje potencijala za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata (engl. *disinfection byproduct formation potential – DBPfp*) [7].

$$SUVA_{254} = \frac{UV_{254}}{DOC} \quad (1)$$

2.2.3 Raspodjela molekulskih masa

Metode za karakterizaciju prirodnih organskih tvari po veličini jako ovise o njihovom agregatnom stanju i interakciji s medijem korištenim za razdvajanje veličina. Uzastopna ultrafiltracija koristi se za razdvajanje po veličini niske razlučivosti, dok se kromatografija isključenjem po veličini (engl. *size exclusion chromatography – SEC*) koristi kad je potrebna visoka razlučivost.

Ultrafiltracijske membrane koriste se za karakterizaciju prirodnih organskih tvari prema veličini, uvažavajući pri tome da raspodjele molekulskih masa jako ovise o brojnim parametrima kao što su pH-vrijednost, ionska jakost, tip membrane, tlak i kalibracijski standardi. Kromatografija isključenjem po veličini je metoda razdvajanja zasnovana na dimenzijama molekula i čestica, što znači da najveće molekule imaju najkraća retencijska vremena [5]. Ona se često koristi u kombinaciji s postupkom frakcioniranja smolom kako bi se odredio raspon molekulskih masa pronađenih u različitim frakcijama prirodnih organskih tvari. Veće frakcije molekulske mase često su hidrofobne i aromatične, što znači da imaju veći doprinos u stvaranju dezinfekcijskih nusprodukata [7].

2.2.4 Biorazgradive organske tvari

Većina prirodnih organskih nije sklona brzom biorazgradnji. Biorazgradive organske tvari (BOT) mogu se mjeriti na temelju definiranih protokola, kao što je biorazgradnja tijekom određenog vremena. BOT se može izraziti kao biorazgradivi otopljeni organski ugljik (engl. *biodegradable dissolved organic carbon* – *BDOC*) ili asimilirani organski ugljik (engl. *assimilable organic carbon* – *AOC*) [5]. Biorazgradivi otopljeni organski ugljik (BOOU) kvantificira se usporedbom otopljenog organskog ugljika sirove vode s onim koji ostaje u bočici inokuliranoj s autohtonim bakterijama. Količina asimiliranog organskog ugljika (AOU) mjeri se rastom bakterija u sredini u kojoj je organski ugljik ograničavajuća hranjiva tvar. Rast bakterija koji se javlja u tim uvjetima može se dovesti u vezu s količinom iskoristivog (asimiliranog) ugljika koji je na raspolaganju [7]. Sadržaj biorazgradivog otopljenog organskog ugljika mijenja se ovisno o podrijetlu prirodnih organskih tvari. Autohtone prirodne organske tvari sklonije su biorazgradnji od alohtonih, koje su posljedica pedogenetskih procesa. Kemijski i biološki postupci obrade koji se primjenjuju u pripremi vode za piće mogu značajno povećavati, odnosno smanjivati biorazgradivu frakciju prirodnih organskih tvari, ovisno o vrsti obrade [5].

Cilj je općenito smanjiti biorazgradivi otopljeni organski ugljik koliko god je to moguće jer njegova prisutnost u obrađenoj vodi može rezultirati povećanim ponovnim rastom bakterija u distribucijskom sustavu [7].

2.2.5 Frakcionacijska izolacija na sintetskim smolama

Frakcije otopljenih organskih tvari u vodi mogu se međusobno razdvojiti koristeći tehniku poznatu kao frakcioniranje smolom. U ovom postupku uzorak se propušta kroz niz različitih smola, od koje svaka adsorbira jednu specifičnu frakciju POT-a pri određenoj pH-vrijednosti. Postupak sa XAD-8 smolom uobičajeno se koristi za izdvajanje huminskih tvari (huminske i fulvinske kiseline) te je temelj jednostavne analize OOU-a kojom se određuje huminska, odnosno nehuminska distribucija u sirovim i obrađenim vodama. Nadalje, za podjelu otopljenog organskog ugljika na kategorije koje se temelje na polarnosti kao što su hidrofobno, hidrofilno, kiselo, bazično i neutralno, potrebno je propuštati uzorak vode kroz dvije serijski spojene kolone ispunjene odgovarajućim sintetskim smolama. Navedene kategorije odnose se na prevladavajuće svojstvo pojedinih frakcija POT-a pri čemu treba imati na umu da mnoge molekule otopljenih organskih tvari pokazuju svojstvo amfifilnosti

(djeluju i hidrofilno i hidrofobno) kao i amfoternosti (reagiraju kao kiseline i kao baze). Uobičajene frakcije prirodnih organskih tvari s pridruženim molekulskim masama prikazane su u tablici 1 [5, 7].

Tablica 1. Uobičajene frakcije POT-a i odgovarajući rasponi molekulskih masa

Frakcija	Primjer	Raspon molekulskih masa
Hidrofobna neutralna	ugljikovodici	100–70000 Da
Hidrofobna bazna	proteini, aminokiseline	250–850 Da
Hidrofobna kisela	huminske i fulvinske kiseline	450–1000 Da
Hidrofilna neutralna	polisaharidi	120–900 Da
Hidrofilna bazna	proteini, aminokiseline	100–1000 Da
Hidrofilna kisela	masne kiseline	250–850 Da

3 DEZINFEKCIJSKI NUSPRODUKTI

Prirodne organske tvari same po sebi ne predstavljaju rizik ljudskom zdravlju, ali mijenjaju karakteristike vode kao što su okus, miris i boja. No, neki spojevi prirodnih organskih tvari reagiraju s klorom, koji se koristi za dezinfekciju, tvoreći dezinfekcijske nusprodukte (engl. *disinfection byproducts* – *DBPs*) kao što su trihalometani (engl. *trihalomethanes* – *THMs*), halooctene kiseline (engl. *haloacetic acids* – *HAAs*) i niz drugi halogenih nusprodukata. Oni su kancerogeni (uzrokuju rak mjehura, debelog crijeva i rektuma), genotoksični i citotoksični. Osim klora, postoje dezinfekcijska sredstva kao što su ozon, kloramin i klorov dioksid, koji se koriste za uklanjanje štetnih patogena iz vode. Trihalometani i halooctene kiseline nastaju kada klor ili kloramini reagiraju s prirodnim organskim tvarima, a bromati (BrO_3^-) iz reakcije s ozonom.

Prirodne organske tvari sastoje se od hidrofobnih (huminske tvari) i hidrofilnih (nehuminske tvari) komponenti od kojih najveći dio zauzimaju hidrofobne komponente (huminska i fulvinska kiselina), koje čine približno 50% otopljenog organskog ugljika. Huminske tvari općenito se smatraju glavnim uzrokom obojenja prirodnih voda i stvaranja trihalometana.

Iako su huminske i fulvinske kiseline primarni reaktanti za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata, antropogeni zagađivači mogu također reagirati s dezinfekcijskim tvarima tvoreći dezinfekcijske nusprodukte. Ti antropogeni zagađivači dolaze iz otpadnih voda, industrijskih postrojenja i iz poljoprivrednih otjecanja, a tvari koje reagiraju s dezinfekcijskim tvarima su lijekovi, antibakterijska sredstva, estrogeni, pesticidi, tekstilne boje, itd.

Kako bi se poboljšao učinak uklanjanja prirodnih organskih tvari, ključno je prvo utvrditi njihov karakter jer tip organskih tvari neće utjecati samo na odabir procesa obrade vode, nego i na izvođenje odabranog procesa.

Na stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata utječu mnogi čimbenici – koncentracija prirodnih organskih tvari, koncentracija klora, koncentracija bromida, pH-vrijednost, temperatura i vrijeme reakcije.

3.1 Trihalometani

Trihalometani su spojevi koji nastaju na način da se tri od četiri atoma vodika iz molekule metana (CH_4) zamijene s atomima iz skupine halogenih elemenata (halogeni elementi su: F, Cl, Br, I). Vodikovi atomi mogu se zamijeniti s istim ili različitim atomima halogene skupine elemenata. Trihalometani, kao nusprodukti, nastaju u dezinfekciji vode, na način da dezinficijens (na bazi klora ili broma) dolazi u kontakt s organskom tvari (nosioc CH_4).

Neki spojevi iz grupe trihalometana u količinama koje prelaze dopuštene vrijednosti smatraju se toksični, potencijalno kancerogeni. Zemlje diljem svijeta počele su ograničavati razvoj trihalometana obradom vode i dezinfekcijskim procesima. Četiri najzastupljenija trihalometana koja se moraju regulirati su: kloroform (CHCl_3), bromoform (CHBr_3), bromodiklormetan (CHBrCl_2) i klorodibromometan (CHBr_2Cl). Kloroform općenito dominira jer se ostala tri spoja s bromom formiraju samo uz povećani sadržaj bromida, kojeg općenito u prirodnim vodama nema u velikim količinama.

Nedavna istraživanja pokazala su da su neki od zdravstvenih učinaka povezanih s trihalometanima štetniji u doticaju s kožom i respiratornim sustavom (na primjer, tijekom tuširanja i kupanja), nego ako ih se uzima u vodi za piće.

Stvaranje trihalometana može se spriječiti obradom vode koristeći postupak koji će ukloniti prirodne organske tvari iz kojih proizlaze dezinfekcijski nusprodukti, uklanjanjem predkloriranjem ili upotrebom alternativnog dezinfekcijskog sredstva umjesto klora. Također se može spriječiti propuštanjem obrađene klorirane vode kroz filter s aktivnim ugljenom u granulama (engl. *granular activated carbon* – GAC), iako postupak nije u potpunosti ostvariv.

U SAD-u je novodonesenim zakonom smanjena propisana količina trihalometana (THM) u vodi sa 100 na 80 $\mu\text{g/L}$.

3.2 Halooctene kiseline

Kao i trihalometani, halooctene kiseline nastaju reakcijom klora i prirodnih organskih tvari. Također mogu nastati u procesu dezinfekcije primjenom klorovog dioksida. Kod halooctenih kiselina se vodikov atom u octenoj kiselini (CH_3COOH) zamjenjuje s atomima iz skupine halogenih elemenata (F, Cl, Br, I). Iako je poznato devet halooctenih kiselina koje se javljaju u sustavima pitke vode, samo njih pet se regulira u većini država. To su monokloroctena (CH_2ClCOOH), dikloroctena (CHCl_2COOH) i trikloroctena kiselina (CCl_3COOH), bromoctena kiselina (CH_2BrCOOH) i dibromoctena kiselina (CHBr_2COOH). Tih pet

reguliranih halooctenih kiselina razlikuju se u kancerogenosti i genotoksičnosti te je veliki broj istraživanja pokazao da je bromirana halooctena kiselina najtoksičnija.

Razina halooctenih kiselina u vodi za piće može se smanjiti uklanjanjem prirodnih organskih tvari iz kojih proizlazi halooctena kiselina, zamjenom klora s alternativnim dezinfekcijskim sredstvom, korištenjem filtracije na biološki aktivnom ugljenu (engl. *biological activated carbon* – BAC) ili na aktivnom ugljenu u granulama.

4 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTUPCI

Napredni oksidacijski postupci predstavljaju alternativu tradicionalnim biološkim, fizikalnim i kemijskim postupcima obrade voda. Primjenjuju se za razgradnju onečišćivala koji su tek u novije vrijeme prepoznati kao velik problem (pesticidi, lijekovi i sredstva za osobnu njegu), a klasičnim postupcima obradbe vode teško se uklanjaju. Definiraju se kao postupci u kojima pod utjecajem energije, bilo kemijske, električne ili energije UV zračenja, dolazi do stvaranja hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$), snažnog oksidacijskog sredstva, i to u količini dovoljnoj da razgrade većinu organskih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature.

Kad u nekoj reakciji oksidacije nastanu reaktivni slobodni hidroksilni radikali, posredstvom kojih se odvija oksidacija, slijede naknadne oksidacijske reakcije između nastalih hidroksilnih radikala i drugih reaktanata (organskih i anorganskih) sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti. Hidroksilni radikal kao neselektivni oksidans sa svojim oksidacijskim potencijalom gotovo potpuno i brzo pretvara spojeve organskih tvari u jednostavne, relativno bezopasne i anorganske molekule, i to vodik u vodu, ugljik u ugljikov dioksid, fosfor u fosfate ili fosforu kiselinu, sumpor u sulfate, dušik u nitrati, te halogene u halogene kiseline.

U napredne oksidacijske postupke ubrajamo Fentonov proces ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), ozonizaciju (O_3), peroksonov proces ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), UV fotolizu, UV/ H_2O_2 postupak, ultrazvuk velike snage (engl. *high power ultrasound*) i dr.

Učinkovitost naprednih oksidacijskih procesa ovisi kako o fizičkim tako i o kemijskim karakteristikama vode. Mnogi sastavni dijelovi vode mogu djelovati kao hvatači hidroksilnih radikala ili mogu apsorbirati UV svjetlost potrebnu za stvaranje $\bullet\text{OH}$ radikala fotolizom vodikovog peroksida (H_2O_2) ili ozona (O_3). Kao najznačajnije karakteristike mogu se izdvojiti pH-vrijednost vode, sadržaj prirodnih organskih tvari, prisutnost karbonata i bikarbonata, reaktivnost organskih spojeva s $\bullet\text{OH}$ radikalima, mogućnost vode da apsorbira UV svjetlost. Bikarbonati i karbonati poznati su hvatači $\bullet\text{OH}$ radikala, stoga njihova prisutnost može značajno utjecati na smanjenje brzine degradacije prirodnih organskih tvari naprednim oksidacijskim procesima.

4.1 Ultraljubičasto (UV) zračenje

Ultraljubičasto (UV) zračenje primjenjuje se u različitim kemijskim procesima u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih (UV) zraka nastaju slobodni radikali poput $\bullet\text{OH}$ radikala, koji kao jaki oksidansi omogućavaju visok stupanj razgradnje prirodnih organskih tvari.

Svjetlost se apsorbira ili emitira u diskretnim jedinicama energije E , tzv. kvantima ili fotonima ($h\nu$) koji su povezani s frekvencijom zračenja ν prema sljedećoj jednadžbi:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

, gdje je $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s, Planckova konstanta, $c = 2,99792 \times 10^8$ m s⁻¹, brzina svjetlosti u vakuumu, a λ , valna duljina svjetlosti.

Većina molekula se na sobnoj temperaturi nalazi u stanju niže energije, koje se još naziva i osnovno stanje. Ako se molekula pobudi UV zračenjem, ona prelazi u stanje više energije, tj. pobuđeno stanje. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko, nakon čega može dalje reagirati (npr. nastupa cijepanje kemijske veze u molekuli) ili se vratiti u osnovno stanje jednim od mogućih mehanizama – neradijativnim putem u kojem se energija pobuđenog stanja rasipa u sustavu kao toplina, ili uz fotoemisiju energije (fluorescencija, fosforescencija) [10].

Za dezinfekcijske i oksidacijske svrhe uglavnom se primjenjuje UV-C zračenje, koje se emitira na valnim duljinama od 200–280 nm. Uglavnom se UV-C zračenje provodi pri valnoj duljini od 254 nm što se postiže niskotlačnom živinom svjetiljkom. Unutrašnjost svjetiljke ispunjena je mješavinom žive i nekog inertnog plina (najčešće argona) pod niskim tlakom od nekoliko stotina paskala. Uloga inertnog plina je da potakne i održi pražnjenje, kao i da pojača uzbuđu atoma žive. Sudarom visokoenergetskih atoma argona i atoma žive dolazi do prijenosa energije i prelaska atoma žive u pobuđeno stanje. Nakon pobuđivanja, atomi žive vraćaju se na stanje niže energije emitirajući uglavnom zračenje valnih duljina 253,7 nm (85–90%) i 184,9 nm (7–10%) [10].

UV zračenje može djelovati na prirodnu organsku tvar prisutnu u vodi na dva različita načina: izravnom ili neizravnom fotolizom. Kod izravne UV fotolize, prirodna organska tvar koja treba biti razgrađena mora apsorbirati energiju zračenja i pretrpjeti prelazak u pobuđeno stanje. Niska učinkovitost fotodisocijacije uslijed apsorpcije UV svjetlosti, kao i niske koncentracije prirodne organske tvari u otpadnoj vodi, ograničavaju industrijsku primjenu

procesa fotolize UV zračenjem u odnosu na tehnologije, koje se temelje na primjeni hidroksilnih radikala, gdje nije neophodna apsorpcija svjetlosti od strane prirodne organske tvari. Međutim, postoje brojni slučajevi kada su određene prirodne organske tvari jaki apsorberi UV zračenja, pa je u tom slučaju UV fotoliza značajna metoda.

Sve je veći interes za primjenu UV svjetlosti radi smanjenja zagađenosti okoliša, a posebno radi smanjenja utjecaja potencijalno kancerogenih i toksičnih efekata prirodnih organskih tvari u vodi. Kao rezultat ovog povećanog interesa, sve se više istražuje i primjenjuje UV zračenje kao metoda za razgradnju različitih vrsta organskih i anorganskih spojeva u okolišu.

Zbog brojnih ograničenja danas se UV zračenje uglavnom primjenjuje u kombinaciji s drugim izvedbama naprednih oksidacijskih procesa.

4.2 UV/H₂O₂ postupak

UV/H₂O₂ je napredni oksidacijski postupak u kojem se dodaje vodikov peroksid (H₂O₂) u prisutnosti ultraljubičastog svjetla da bi se stvorili hidroksilni radikali. Vodena otopina prirodnih organskih tvari i vodikovog peroksida izlaže se UV zračenju valne duljine 254 nm, a kao izvor UV zračenja koriste se najčešće niskotlačne živine svjetiljke.

UV/H₂O₂ postupak temelji se na dvama mehanizmima, prvi je apsorpcija energije UV zračenja što dovodi do prelaska molekula prirodne organske tvari iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje te rezultira pucanjem veza. Drugi je reakcija prirodne organske tvari s hidroksilnim radikalima koji su nastali fotolitičkim cijepanjem veza vodikovog peroksida.

Vodikov peroksid jako je oksidacijsko sredstvo i može se, pored ostalog, koristiti i za uklanjanje prirodnih organskih tvari prisutnih u niskim koncentracijama u otpadnoj vodi [11]. Međutim, vodikov peroksid nije podjednako učinkovit za oksidaciju složenijih, a time i nepoželjnijih spojeva. U kombinaciji s drugim reagensima (O₃) ili izvorom UV zračenja, učinkovitost vodikovog peroksida značajno se povećava. Pod djelovanjem UV zračenja valnih duljina manjih od 300 nm, dolazi do fotolize vodikovog peroksida i formiranja dva •OH radikala po apsorbiranom fotonu (jednadžba 3.)

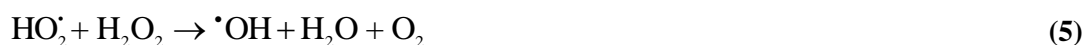


Utvrđeno je da kvantno iskorištenje u fotolizi vodikovog peroksida primjenom kvanata valne duljine 253,7 nm u 0,1 N perklornoj kiselini iznosi 1,00 na 25 °C i da ne ovisi o koncentraciji vodikovog peroksida u rasponu od $2,5 \times 10^{-5}$ do 0,1 M, kao ni o intenzitetu UV zračenja[†] u

[†] 1 einstein = 1 mol fotona ($6,022 \times 10^{23}$)

rasponu od $4,5 \times 10^{-7}$ do 5×10^{-4} einstein $L^{-1} \min^{-1}$. Međutim, kvantno iskorištenje vodikovog peroksida opada sa smanjenjem temperature te na $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi 0,80. Također, dodatak organskih kiselina smanjuje kvantno iskorištenje sve dok ne dostigne vrijednost 0,5, kada postaje neovisan o koncentraciji kiseline [10].

Poznato je da u primjeni UV/ H_2O_2 postupka postoji optimalna vrijednost koncentracije vodikovog peroksida pri kojoj se postiže maksimalna koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala, a time i maksimalna razgradnja prirodnih organskih tvari. S obzirom na to da je molarni apsorpcijski koeficijent ε vodikovog peroksida na 254 nm vrlo nizak ($\varepsilon_{254\text{nm}} = 19,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), neophodno je da početna koncentracija vodikovog peroksida bude visoka. Međutim, visoke koncentracije vodikovog peroksida djeluju nepovoljno na ukupnu efikasnost UV/ H_2O_2 postupka jer vodikov peroksid hvata hidroksilne radikale tvoreći hidroperoksilne radikale ($\text{HO}_2\cdot$).

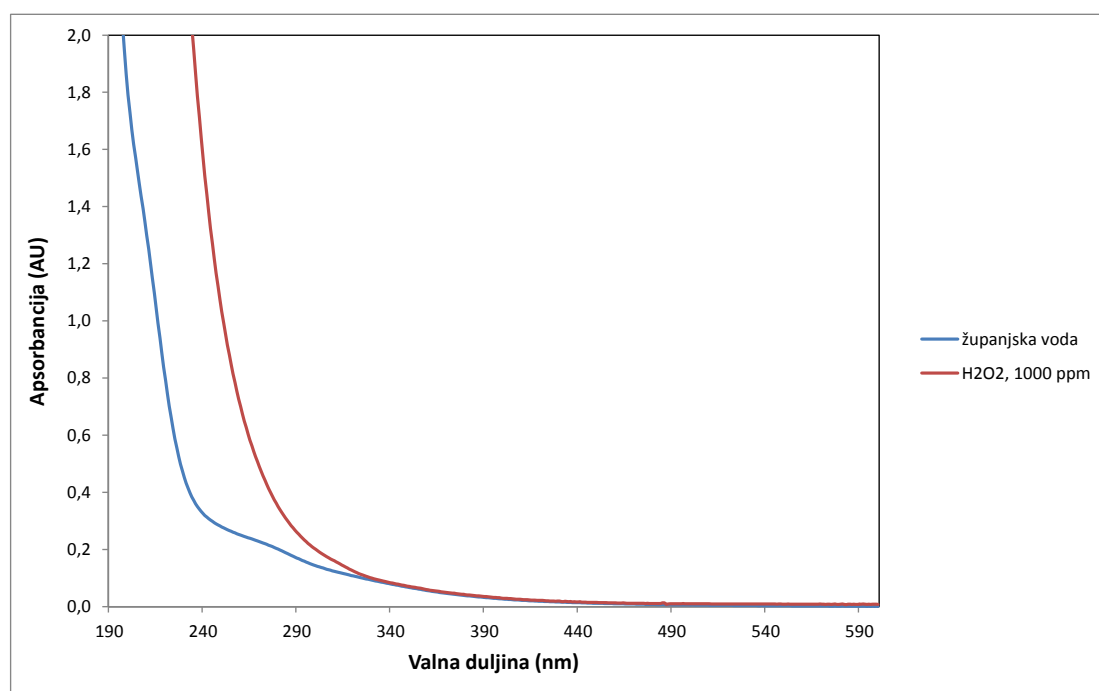


Jednadžba (4) prikazuje reakciju u kojoj se troše hidroksilni radikali. Nastali hidroperoksilni radikali ($\text{HO}_2\cdot$) imaju slabiju sposobnost oksidacije, što nepovoljno djeluje na stupanj razgradnje prirodnih organskih tvari. Vrijednost optimalne koncentracije vodikovog peroksida ovisi o koncentraciji i vrsti prirodne organske tvari. Zbog složenosti reakcija hidroksilnih radikala, važno je eksperimentalno ustanoviti optimalnu radnu koncentraciju vodikovog peroksida za svaku ispitivanu vodu. Osim toga, višak vodikovog peroksida nije poželjan ako se voda podvrgava biološkoj obradi zbog toga što je vodikov peroksid snažan baktericid tj. dezinfekcijsko sredstvo. Na kraju, rad s velikom količinom vodikovog peroksida predstavlja ekonomski nedostatak.

Upotreba vodikovog peroksida kao oksidansa donosi mnogo prednosti u odnosu na ostale kemijske i fotokemijske postupke u obradi voda. On je tržišno dostupan, termički stabilan, njegovim raspadom ne nastaju neki novi štetni nusprodukti nego samo voda i kisik, postoji mogućnost skladištenja *in-situ*, dobro se otapa u vodi, ne postoji problem prijenosa masa plinovima, zahtjeva minimalne kapitalne investicije, predstavlja jeftin izvor $\cdot\text{OH}$ radikala, a proces korištenja je jednostavan. S druge strane, brzina kemijske oksidacije prirodnih organskih tvari je ograničena brzinom stvaranjem $\cdot\text{OH}$ radikala. Stoga niski molarni

apsorpcijski koeficijent vodikovog peroksida na 254 nm predstavlja veliki nedostatak ovog procesa.

Treba naglasiti da su vodikov peroksid i prirodne organske tvari (osobito huminska frakcija) spojevi koji slabo apsorbiraju zračenje u UV dijelu spektra. Međutim, pri ozračivanju vode s UV svjetiljkom, vodikov peroksid apsorbira znatno više UV zračenja nego što to uspijevaju prirodne organske tvari pri valnim duljinama manjim od 300 nm kao što vidi na slici 3. Prema tome, u UV/H₂O₂ naprednom oksidacijskom postupku vodikov peroksid je kemijska vrsta koja dominantno apsorbira UV zračenje [12].



Slika 3. Apsorpcijski spektri H₂O₂ i prirodnih organskih tvari u županjskoj vodi

5 EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog istraživanja bio je ispitivanje ponašanja prirodnih organskih tvari u vodi tijekom obrade UV/H₂O₂ postupkom, kao i mogućnosti primjene UV/H₂O₂ postupka kao pogodne alternative konvencionalnim tehnološkim postupcima obrade voda te optimizacija koncentracije H₂O₂ kako bi se postigla maksimalna učinkovitost razgradnje POT-a.

5.1 Karakterizacija parametara

5.1.1 Predmetna voda

U ispitivanju razgradnje prirodnih organskih tvari UV/H₂O₂ postupkom koristila se bunarska voda iz Županje sljedećih parametara:

Tablica 2. Parametri bunarske vode iz Županje

Parametar	Jedinica	Vrijednost
pH	-	8,46
A ₂₅₄	cm ⁻¹	0,27076
UT	°nj	8,8
El. vodljivost	mS/cm	0,866
m-alk	mval/L	8,1
p-alk	mval/L	0,2
CaT	°nj	4,6
TOC	mg/L	4,676

5.1.2 Vodikov peroksid

Vodikov peroksid se dodavao predmetnoj bunarskoj vodi prema unaprijed izračunatim dozama (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 i 1000 mg/L). Od ukupno 105 mL radne otopine koja se izlaže UV svjetiljki, 100 mL je bunarska voda, a 5 mL je razrijeđena koncentracija 30%-tnog H₂O₂ (p.a. Kemika, $\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$). Prije pokretanja svakog eksperimenta, radna otopina vode s H₂O₂ se tijekom 5 minuta dobro izmiješa na magnetskoj miješalici, a potom se

u otopinu uroni UV svjetiljka što je ujedno i trenutak u kojem započinje eksperiment ($t = 0$ min). Priprava potrebnih doza H_2O_2 odvijala se neposredno prije pokretanja eksperimenata pri čemu se pazilo da osnovna otopina H_2O_2 prethodno postigne sobnu temperaturu. Vodikov peroksid razrjeđuje se ultračistom vodom specifičnog električnog otpora $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ pri 25°C dobivenom na uređaju Genpure UV tvrtke TKA. Radi kontrole pripremljene koncentracije H_2O_2 , spektrofotometrom su se određivale UV apsorbancije pri valnim duljinama od 254 nm i 240 nm (A_{254} i A_{240}) koje su se onda uspoređivale s prethodno izračunatim vrijednostima apsorbancija za zadanu koncentraciju peroksida. Koncentracija se računala prema sljedećem izrazu:

$$\gamma_1 = \gamma_2 \frac{V_2}{V_1} \quad (7)$$

gdje je: γ_1 - koncentracija H_2O_2 u vodenoj otopini u mg/L ,

γ_2 - koncentracija H_2O_2 u 105 mL radne otopine u mg/L ,

V_2 - ukupni volumen radne otopine koji se izlaže UV zračenju u L ,

V_1 - volumen razrijeđene koncentracije 30%-tnog H_2O_2 koji se dodaje uzorku vode u L .

UV apsorbancija se određuje prema sljedećem izrazu:

$$A_{254} = \varepsilon_{254} \cdot c \cdot l \quad (8)$$

gdje je: A_{254} – apsorbancija na valnoj duljini 254 nm [cm^{-1}],

$\varepsilon_{254} = 19,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – molarni apsorpcijski koeficijent za vodikov peroksid na valnoj duljini 254 nm [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$],

$c = \frac{\gamma}{M}$ – molarna koncentracija tvari u otopini [mol L^{-1}]; γ – masena koncentracija H_2O_2 [$\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$], M – molarna masa H_2O_2 [g mol^{-1}],

l – duljina puta svjetlosti kroz uzorak, u ovom slučaju duljina puta kroz kivetu [cm].

5.2 Laboratorijski eksperimentalni sustav i mjerna oprema

5.2.1 UV reaktor

Reaktor prikazan na slici 4. koristio se za izvođenje eksperimenata, tj. za izlaganje radne otopine UV zračenju. Kao izvor UV zračenja koristila se niskotlačna živina svjetiljka tvrtke UVP, model Pen-Ray 90-0012-01, koja emitira pri valnoj duljini od 254 nm . Vrijednost

fluksa fotona ($N_p = 1,033 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$) određena je prethodno na istoj UV svjetiljci na temelju kemijske aktinometrije vodikovog peroksida [13]. Reaktor se sastoji od cilindričnog staklenog kućišta s priključcima za ulaz i izlaz rashladnog sredstva koji struji kućištem te epruvete od kvarcnog stakla smještene unutar kućišta, tj. uronjene u demineraliziranu vodu koja služi kao rashladni spremnik između rashladnog sredstva (antifriz) i bunarske vode. U epruveti se nalazi izvor UV zračenja, odnosno UV svjetiljka. U epruvetu se dodaje i radna otopina. Zbog zagrijavanja svjetiljke tokom rada, postavljen je ventilator za hlađenje pored reaktora u visini lampe. UV svjetiljka se uključuje 30 min prije početka ispitivanja da bi se ustalila temperatura, odnosno intenzitet zračenja.



Slika 4. UV reaktor

5.2.2 UV-VIS spektrofotometar

Spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak vode te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor. Pri određivanju apsorbancije uzorak vode se smješta u

kivetu širine 1 cm, načinjenu od kvarcnog stakla koje propušta vidljivo i UV zračenje te se pomoću UV-VIS spektrofotometra određuje apsorpcija organskih tvari pri valnoj duljini 254 nm. Apsorbancija se određivala na instrumentu tvrtke Hewlett Packard, model 8453 u sirovoj (prethodno profiltriranoj na membrani promjera pora 0,1 μm) županjskoj vodi bez dodatka H_2O_2 , u županjskoj vodi uz dodatak H_2O_2 bez UV zračenja (nakon 4 min miješanja), nakon svakih 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 i 180 minuta trajanja eksperimenta uz UV zračenje, te pri kontroli potrebne doze H_2O_2 .



Slika 5. UV-VIS spektrofotometar (HP 8453)

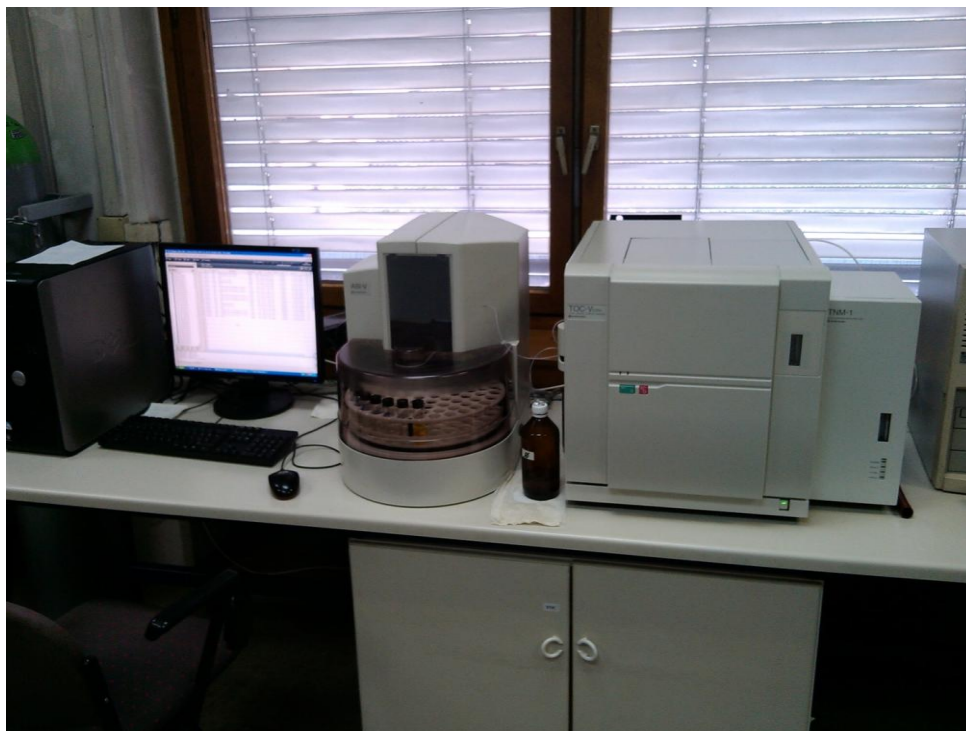
5.2.3 Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator

TOC analizator tvrtke Shimadzu (TOC-V_{CPH}) služi za mjerenje koncentracije ugljika u uzorcima vode. Instrument radi na principu samostalnog uzimanja mikrolitarskih količina vode za ispitivanje, njihovom katalitičkom spaljivanju u peći na temperaturi od 680 °C gdje se uzorak pretvara u plinovito stanje te se prolaskom nastalih plinova kroz nedisperzijski

infracrveni (engl. *non-dispersive infrared* – *NDIR*) detektor bilježi nastala količina CO₂. Daljnjim računalnim konverzijama koje čine programsku podršku instrumenta dobivaju se rezultati sadržaja otopljenog organskog ugljika u uzorku.

Instrument ima mogućnost određivanja četiri različite modifikacije ugljika u vodi i to:

1. ukupni ugljik (engl. *total carbon* – *TC*),
2. anorganski ugljik (engl. *inorganic carbon* – *IC*),
3. TC-IC,
4. NPOC (engl. *non-purgeable organic carbon*) koji se dobiva uz prethodno zakiseljivanje uzorka na pH 2-3 i propuhivanje sintetskim zrakom čime se prije katalitičke oksidacije uklanja anorganskih ugljik iz vode).



Slika 6. Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator (Shimadzu TOC-V_{CPH})

5.3 Eksperimentalni postupak

Pri prvom ispitivanju vršila se izravna fotoliza bez dodatka vodikovog peroksida, dok se pri svakom idućem ispitivanju dodavao H₂O₂, povećavajući pritom doze (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 i 1000 mg/L) radi nalaženja optimalne. Isto tako, ispitana je i mogućnost oksidativne razgradnje prirodnih organskih tvari u reakciji s vodikovim peroksidom. U reaktoru se

tijekom izvođenja eksperimenata održavala konstantna temperatura ($25 \pm 0,5$) °C što se osiguralo reguliranjem temperature rashladnog sredstva. Nakon što se temperatura UV svjetiljke, reaktora i rashladnog sredstva ustalila, uranja se epruveta sa 105 ml radne otopine u reaktor te se u uzorak vode uranja UV svjetiljka. Kao rashladni spremnik između antifrizu i bunarske vode nalazi se demineralizirana voda. Reaktor se postavlja na magnetsku miješalicu, koja osigurava konstantno miješanje radne otopine. Svaka serija ispitivanja trajala je 180 minuta te se nakon svakog unaprijed određenog vremenskog intervala (0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min) uzima približno 3 mL uzorka za mjerenje UV apsorbancije uz stalnu kontrolu temperature otporničkim termometrom. Na kraju svakog ispitivanja odredila se pH-vrijednost radne otopine i sadržaj otopljenog organskog ugljika (najčešće u triplicatu).

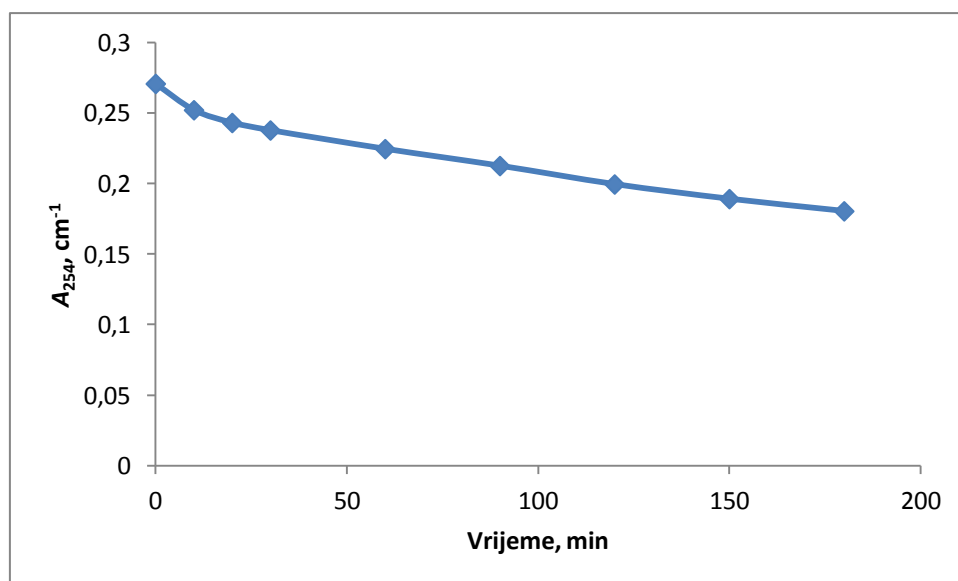
6 REZULTATI I RASPRAVA

Ovim ispitivanjima istražen je utjecaj izravnog UV zračenja, utjecaj vodikovog peroksida bez UV svjetlosti i utjecaj UV zračenja u prisutnosti vodikovog peroksida na razgradnju prirodnih organskih tvari u bunarskoj vodi iz Županje.

6.1 Rezultati mjerenja UV apsorbancije pri 254 nm i koncentracije otopljenog organskog ugljika u vodi

6.1.1 Mjerenje A – izravna fotoliza

Uzorak bunarske vode, pH-vrijednosti na početku mjerenja od 8,76, izložen je izravnom UV zračenju u trajanju od 180 minuta. Rezultati pokazuju da je nakon 180 minuta UV apsorbancija pri valnoj duljini 254 nm smanjena za 33,4% te iznosi $0,18044 \text{ cm}^{-1}$. Rezultati TOC analize pokazuju da koncentracija otopljenog organskog ugljika na kraju eksperimenta iznosi $4,785 \text{ mg/L}$, te se povećala u odnosu na početnu vrijednost za 5,4%. pH na kraju mjerenja iznosi 8,69.

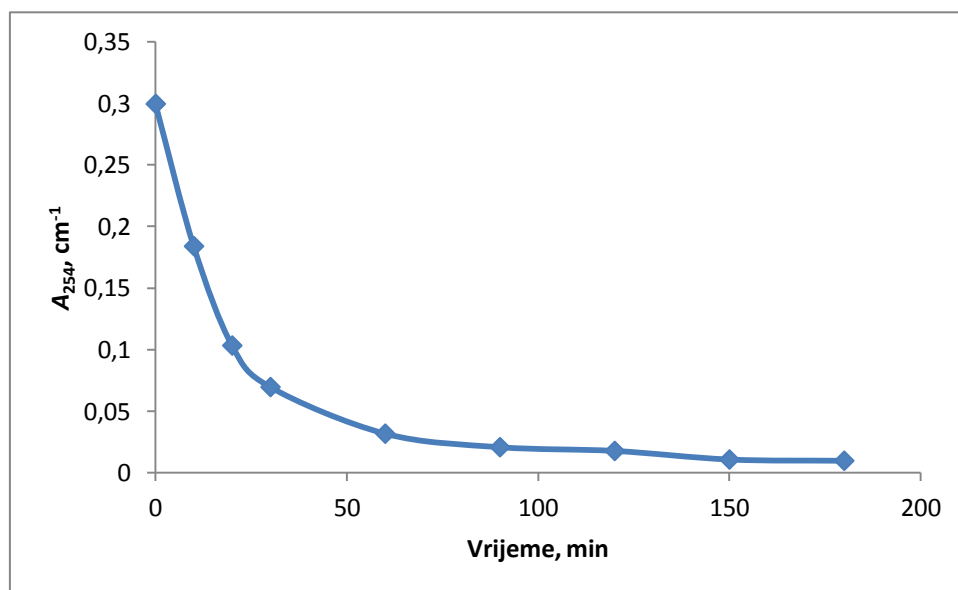


Slika 7. Izravna UV fotoliza

6.1.2 Mjerenje B – UV/H₂O₂ postupak uz dozu vodikovog peroksida od 50 mg/L

Kod drugog mjerenja uzorak bunarske vode, inicijalne pH-vrijednosti od 8,75, izlažemo UV zračenju uz početnu dozu H₂O₂ od 50 mg/L u trajanju od 180 min. Rezultati pokazuju da je nakon reakcijskog vremena (3 sata) UV apsorbancija pri valnoj duljini 254 nm smanjena za

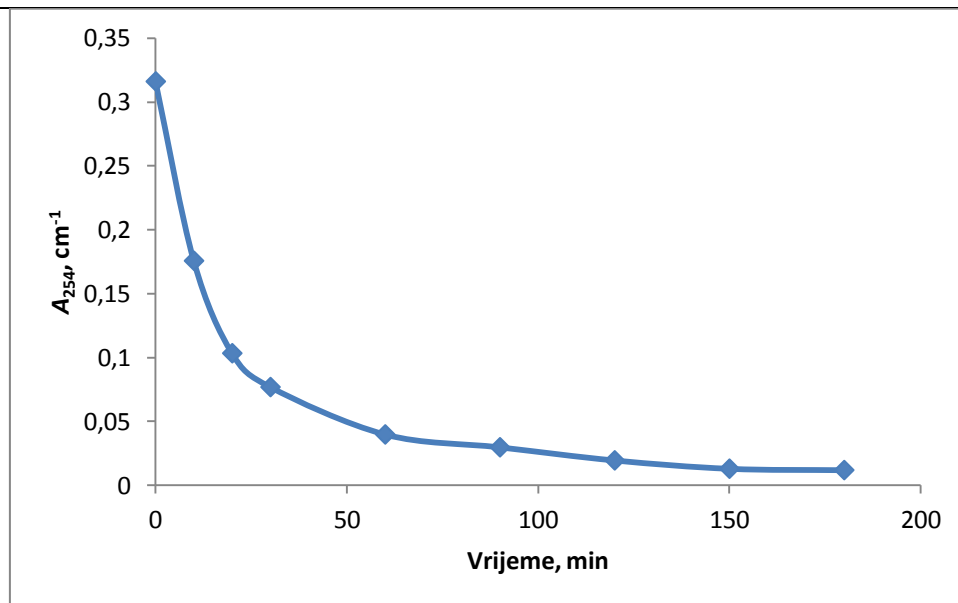
96,7% te iznosi $0,01005 \text{ cm}^{-1}$. Rezultati TOC analize pokazuju da je koncentracija otopljenog organskog ugljika na kraju mjerenja $2,153 \text{ mg/L}$, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 53,2%. pH na kraju mjerenja iznosi 8,21.



Slika 8. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ mg/L}$

6.1.3 Mjerenje C – UV/ H_2O_2 postupak uz dozu vodikovog peroksida od 100 mg/L

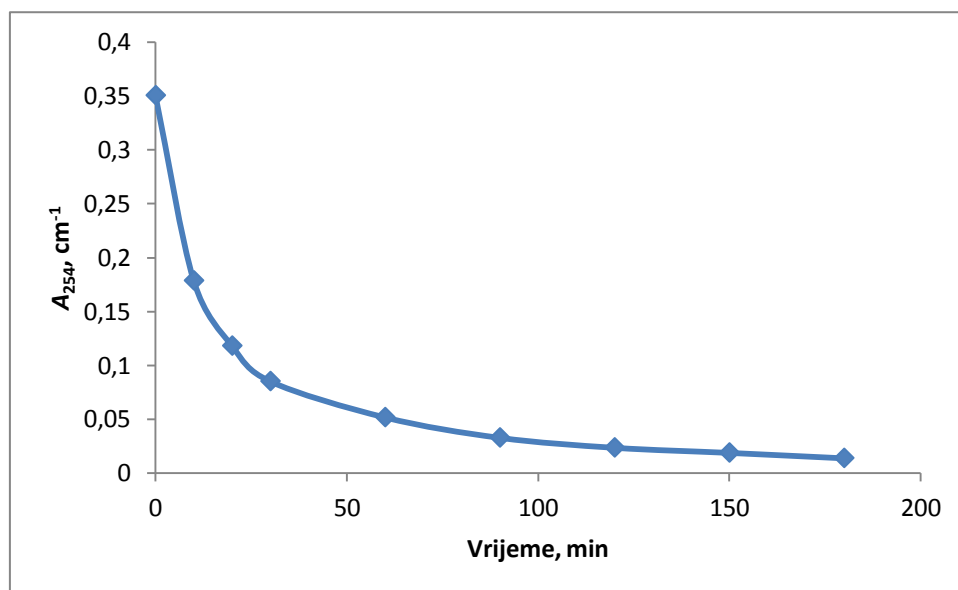
U trećem mjerenju, ispitivala se razgradnja POT-a u bunarskoj vodi UV/ H_2O_2 postupkom uz dozu H_2O_2 od 100 mg/L u trajanju od 180 min. Rezultati pokazuju da je nakon završetka reakcije, UV apsorbanacija pri valnoj duljini 254 nm smanjena za 96,2% te iznosi $0,012068 \text{ cm}^{-1}$. Koncentracija otopljenog organskog ugljika na kraju mjerenja iznosi $1,501 \text{ mg/L}$, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 67,9%.



Slika 9. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mg/L}$

6.1.4 Mjerenje D – UV/ H_2O_2 postupak uz dozu vodikovog peroksida od 150 mg/L

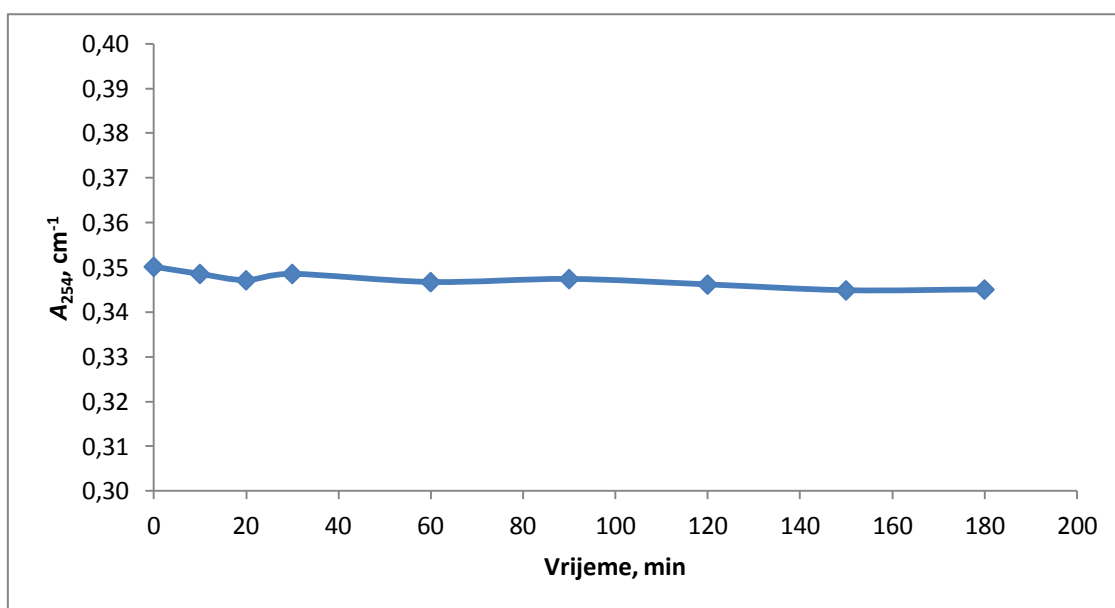
Kod četvrtog mjerenja povećana je doza H_2O_2 na 150 mg/L. Tako pripremljenu radnu otopinu izlažemo UV zračenju u trajanju od 180 minuta. Nakon 180 minuta reakcije UV apsorbancija pri 254 nm smanjena za približno 96% te iznosi $0,014049 \text{ cm}^{-1}$. Koncentracija otopljenog organskog ugljika po završetku eksperimenta iznosila je 1,227 mg/L, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 73,7%.



Slika 10. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mg/L}$

6.1.5 Mjerenje E – pokušaj oksidativne razgradnje s vodikovim peroksidom

Peto mjerenje izvršili smo uz dodatak H_2O_2 bez primijenjenog UV zračenja. Uzorku bunarske vode dodajemo dozu od 150 mg/L H_2O_2 te tako pripremljenu radnju otopinu stavljamo na magnetsku miješalicu u trajanju od 180 minuta. Rezultati pokazuju da je nakon 180 min mjerenja UV apsorbancija pri 254 nm smanjena za približno 1,5% te na kraju iznosi 0,345050 cm^{-1} . Rezultati TOC analize pokazuju da koncentracija otopljenog organskog ugljika po završetku eksperimenta iznosi 4,830 mg/L, te se povećala u odnosu na početnu vrijednost za 3,3%.

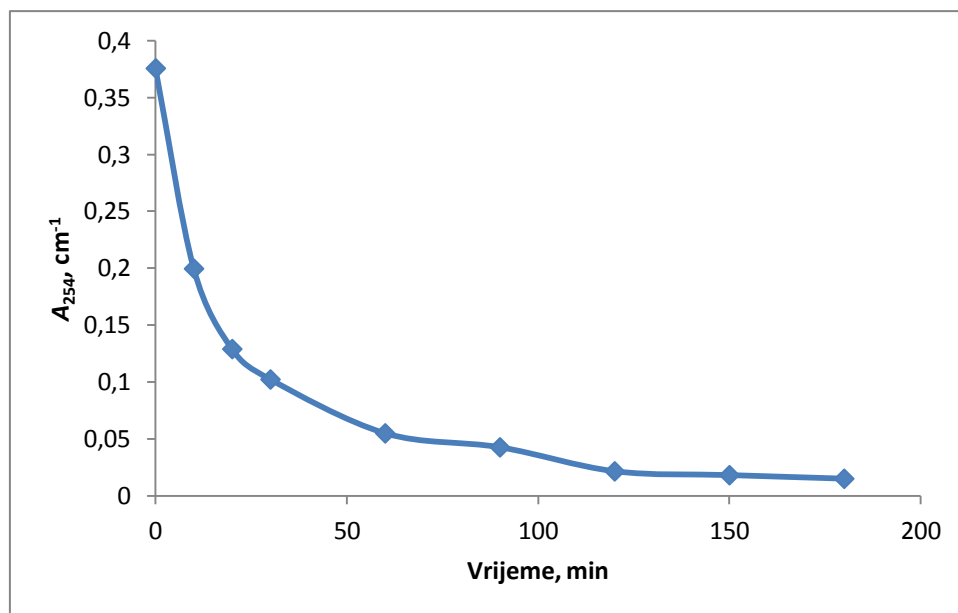


Slika 11. Pokušaj oksidativne razgradnje POT-a s 150 mg/L H_2O_2

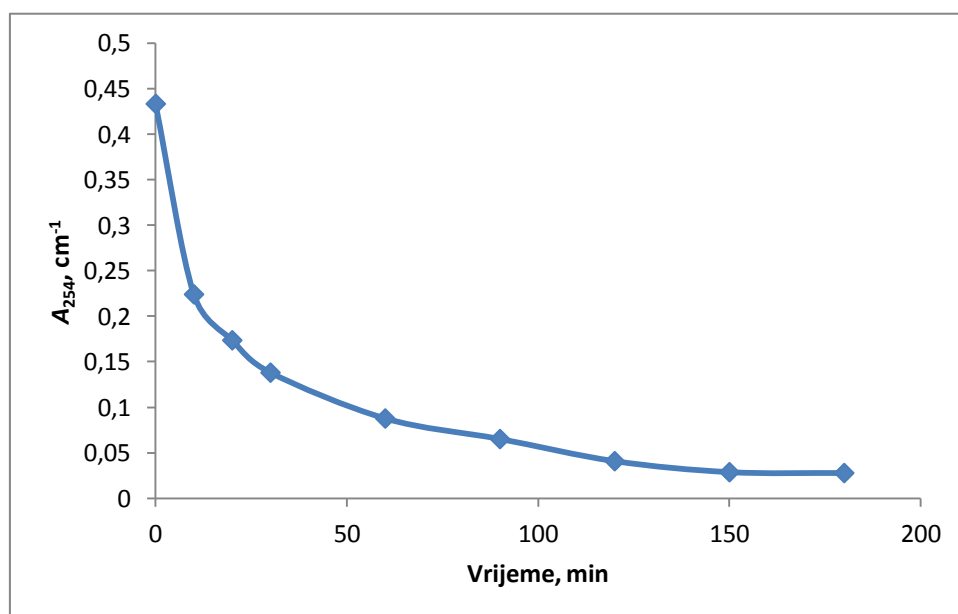
6.1.6 Mjerenje F i G – UV/ H_2O_2 postupak uz doze H_2O_2 od 200 i 300 mg/L

U šestom i sedmom mjerenju, bunarskoj vodi je dodana doza H_2O_2 od 200 mg/L odnosno od 300 mg/L te je radna otopina izložena UV zračenju u trajanju od 180 min. Rezultati pokazuju da je nakon 180 minuta UV apsorbancija pri 254 nm kod doze H_2O_2 od 200 mg/L smanjena za približno 96%, a kod doze H_2O_2 od 300 mg/L smanjena za 93,5% iznose 0,015062 cm^{-1} odnosno 0,028018 cm^{-1} . Koncentracija otopljenog organskog ugljika na kraju mjerenja za dozu H_2O_2 od 200 mg/L iznosi 0,971 mg/L, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za

79,2%, odnosno za dozu od 300 mg/L iznosi 1,038 mg/L, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 77,8%. pH na kraju šestog mjerenja iznosi 8,09, a za sedmo mjerenje 8,11.



Slika 12. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 200 \text{ mg/L}$

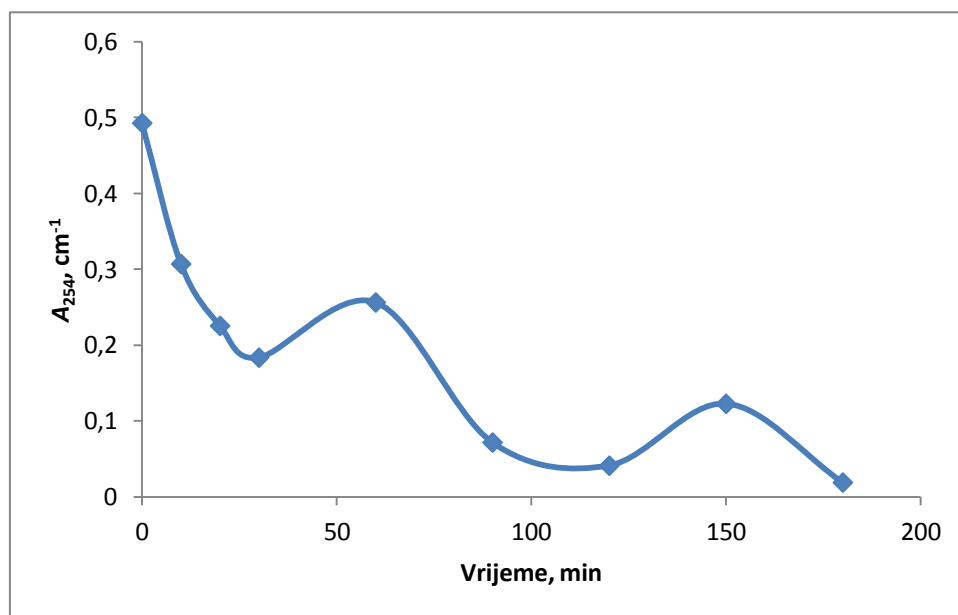


Slika 13. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 300 \text{ mg/L}$

6.1.7 Mjerenje H – UV/ H_2O_2 postupak uz dozu vodikovog peroksida od 400 mg/L

U osmom mjerenju, bunarskoj vodi dodana je doza od 400 mg/L H_2O_2 te je izložena UV zračenju u trajanju od 180 min. Rezultati pokazuju da je nakon 180 minuta UV apsorbancija

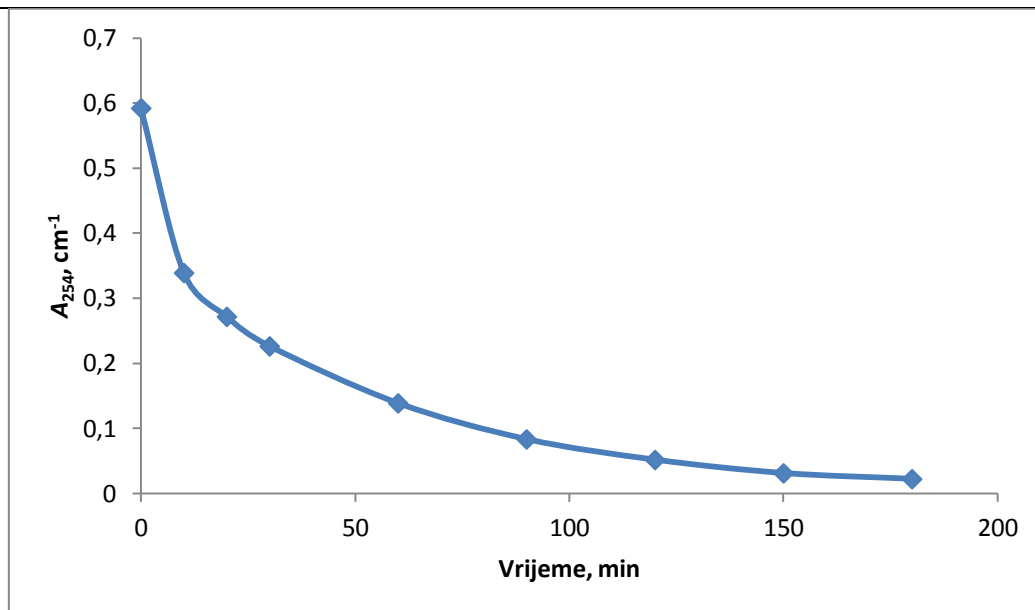
pri 254 nm smanjena za 96,1% te iznosi $0,019235 \text{ cm}^{-1}$. Koncentracija otopljenog organskog ugljika na kraju mjerenja iznosi $0,949 \text{ mg/L}$, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 79,7%. pH na kraju mjerenja iznosi 8,18.



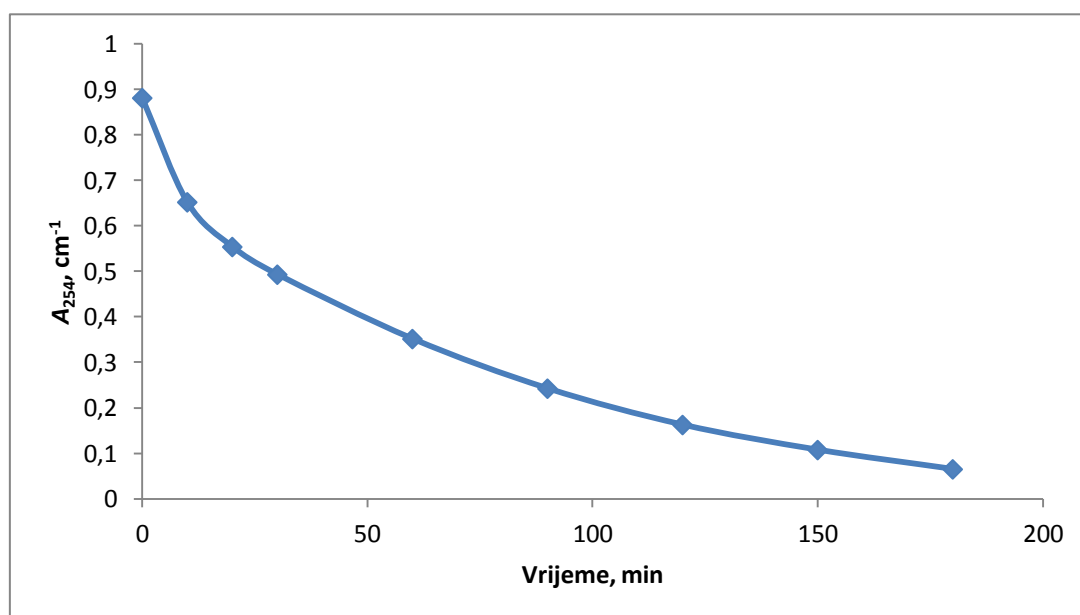
Slika 14. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mg/L}$

6.1.8 Mjerenje I i J – UV/ H_2O_2 postupak uz doze H_2O_2 od 500 i 1000 mg/L

U devetom i desetom mjerenju, bunarskoj vodi dodana je doza H_2O_2 od 500 mg/L, odnosno 1000 mg/L te je izložena UV zračenju u trajanju od 180 min. Rezultati pokazuju da je nakon 180 minuta UV apsorbancija pri 254 nm kod doze H_2O_2 od 500 mg/L smanjena za 96,3%, a kod doze H_2O_2 od 1000 mg/L smanjena za 92,6% te iznose $0,021949 \text{ cm}^{-1}$, odnosno $0,065356 \text{ cm}^{-1}$. Koncentracija otopljenog organskog ugljika na kraju mjerenja za dozu H_2O_2 od 500 mg/L iznosi $0,771 \text{ mg/L}$, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 83,5%, odnosno za dozu od 1000 mg/L iznosi $1,051 \text{ mg/L}$, te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 77,5%. pH na kraju devetog mjerenja iznosi 8,22, a po završetku desetog mjerenja 7,99.



Slika 15. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 500$ mg/L



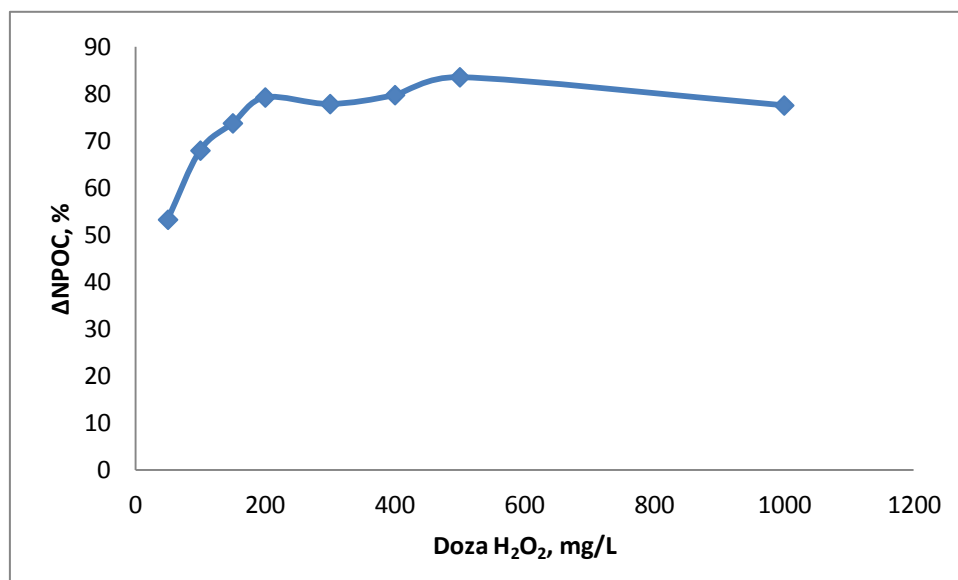
Slika 16. UV/ H_2O_2 postupak; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 1000$ mg/L

6.2 Rasprava

6.2.1 Utjecaj UV zračenja u prisutnosti H_2O_2

Koncentracija vodikovog peroksida važan je parametar koji utječe na učinkovitost razgradnje prirodnih organskih tvari UV/ H_2O_2 postupkom. Poznato je da je zbog niskog molarnog apsorpcijskog koeficijenta (ϵ) vodikovog peroksida na valnoj duljini 254 nm potrebna visoka

koncentracija H_2O_2 kako bi se u dovoljnoj mjeri stvarali hidroksilni radikali. U mnogim istraživanjima pokazalo su da ovisno o koncentraciji, H_2O_2 može povećati brzinu razgradnje prirodnih organskih tvari ili djelovati kao hvatač (engl. *scavenger*) hidroksilnih radikala. Kada je koncentracija H_2O_2 previsoka, nastali hidroksilni radikali uglavnom reagiraju s H_2O_2 stvarajući manje reaktivne hidroperoksilne radikale, što je i razlog smanjene učinkovitosti postupka. Stoga je neophodno odrediti optimalnu koncentraciju H_2O_2 u cilju postizanja maksimalne učinkovitosti postupka. Za ispitivanje utjecaja naprednog oksidacijskog postupka UV/ H_2O_2 na razgradnju POT-a primijenjene su doze peroksida od 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 i 1000 mg/L. Pri niskim dozama H_2O_2 , niska je i količina hidroksilnih radikala, što rezultira i niskom učinkovitosti postupka (slaba razgradnja mjerena malim padom vrijednosti otopljenog organskog ugljika). Povećanjem doze H_2O_2 na 500 mg/L, povećava se i razgradnja POT-a, dok se daljnjim povećanjem doze do 1000 mg/L razgradnja POT-a smanjuje. Korištenjem optimalnih doza H_2O_2 dolazi do drastičnog pada UV apsorbancije od oko 96%, dok se kod rezultata TOC analize primjećuje pad koncentracije ugljika od oko 84%. Najveći postotak pada koncentracije ugljika je u prvih sat vremena ispitivanja, a pretpostavlja se da potpuna razgradnja POT-a (mineralizacija) izostaje zbog pada koncentracije H_2O_2 tijekom postupka te samim time i potrebne koncentracije hidroksilnih radikala za učinkovitu razgradnju.



Slika 17. Dijagram optimiranja doze H_2O_2 za maksimalni ΔNPOC

6.2.2 Utjecaj izravnog UV zračenja

Kod ispitivanja utjecaja izravnog UV zračenja na učinkovitost postupka, primjećuje se da je došlo do malog pada UV apsorbancije na vrijednost $0,18044 \text{ cm}^{-1}$, što znači da su prirodne organske tvari u stanju apsorbirati UV zračenje koje dovodi do promjena u strukturi molekula. No, uspoređujući pad UV apsorbancije kod izravnog UV zračenja od oko 33% i pad UV apsorbancije kod UV zračenja u prisutnosti H_2O_2 od oko 96%, primjećujemo da je razlika velika. Rezultati TOC analize pokazuju da se koncentracija ugljika kod izravnog UV zračenja u trajanju od 180 minuta nije promijenila, što znači da nije došlo do razgradnje POT-a.

6.2.3 Utjecaj H_2O_2 bez UV zračenja

Kod ispitivanja mogućnosti oksidativne razgradnje POT-a s H_2O_2 pri dozi od 150 mg/L bez primijenjenog UV zračenja ($t = 180 \text{ min}$), nisu opažene promjene u UV apsorbanciji. Također se u rezultatima izmjerenih otopljenih organskih ugljika (kao NPOC) nije opazila značajnija promjena u koncentraciji.

7 ZAKLJUČAK

Provodeći ispitivanja utjecaja UV zračenja i vodikovog peroksida na razgradnju prirodnih organskih tvari te na osnovi dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- prirodne organske tvari podliježu strukturnim promjenama uslijed izlaganja izravnom UV zračenju, no ne značajnim te izostaje njihova razgradnja, tj. nema promjene u padu koncentracije otopljenog organskog ugljika.
- upotrebom H_2O_2 za razgradnju POT-a bez prisutnosti UV zračenja nisu opažene značajnije promjene, niti u strukturi, mjereno padom apsorbancije pri 254 nm niti u uklanjanju POT-a, mjereno padom sadržaja otopljenog organskog ugljika.
- s povećanjem koncentracije H_2O_2 povećava se i učinkovitost postupka, no samo do određene koncentracije (optimalne).
- najveći pad koncentracije otopljenog organskog ugljika odvija se u prvih sat vremena mjerenja.
- UV zračenje uz dodatak optimalne doze H_2O_2 dovodi do drastične promijene u strukturi prirodnih organskih tvari, što se očituje velikim padom UV apsorbancije pri 254 nm i značajnim uklanjanjem POT-a, iako izostaje potpuna mineralizacija.
- optimalna doza vodikovog peroksida za razgradnju POT-a u bunarskoj vodi iz Županje nalazi se između 500 i 1000 mg/L. Iz literature je poznato da doze vodikovog peroksida veće od 100 mg/L štetno djeluju na razgradnju POT-a zbog hvatanja hidroksilnih radikala [12, 14]. Ova značajno veća optimalna doza može se objasniti visokim sadržajem bikarbonata i karbonata u županjskoj vodi (visoka vrijednost m-alkaliteta od 8,1 mval/L) koji se natječu s POT-om i H_2O_2 za reakcije s generiranim $\bullet\text{OH}$ radikalima.

Iz rezultata ovog završnog rada možemo vidjeti da se UV/ H_2O_2 postupak može uspješno koristiti za razgradnju POT-a te da može biti potencijalan postupak obrade prirodnih voda za ljudsku upotrebu. Zbog djelomične mineralizacije (nepotpuna oksidacija POT-a) primjenom UV/ H_2O_2 postupka u vodi dolazi do formiranja biorazgradivih spojeva manje molekulske mase poput aldehida i karboksilnih kiselina što može dovesti do ponovnog rasta bakterija u

distribucijskom sustavu te je nužno predvidjeti neku naknadnu biološku obradu vode radi uklanjanja biorazgradivih reakcijskih međuprodukata.

LITERATURA

- [1] Alan Rodić i Tomislav Gačić, Ispitivanje utjecaja kamenca na intenzitet UV zračenja u reaktoru za dezinfekciju pitke vode. Rad za rektorsku nagradu, FSB, Zagreb, 2010
- [2] Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80(4): 351-365
- [3] Benjamin, M. M., 2002. *Water chemistry*. Boston, McGraw-Hill
- [4] Crittenden, J.C., Borchardt, J.H., 2012. *MWH's water treatment: principles and design*. Hoboken, N.J., John Wiley & Sons
- [5] Leenheer, J.A., Croue, J.P., 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 37(1): 18a-26a
- [6] Parsons, S.A., Jefferson, B., Goslan, E.H., Jarvis, P.R., Fearing, D.A., 2004. Natural organic matter - the relationship between character and treatability. *Water Science and Technology: Water Supply* 4(5-6): 43-48
- [7] http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/reports/drinking_water/NOM_Study_August_19_2011.pdf; pristupljeno: 15.11.2014.
- [8] Schulten, H.R., Schnitzer, M., 1993. A State-of-the-Art Structural Concept for Humic Substances. *Naturwissenschaften* 80(1): 29-30
- [9] Parsons, S.D., Jefferson, B., *Introduction to potable water treatment processes*. 2006, Oxford, Blackwell
- [10] Parsons, S.D., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. 2004, London, IWA Publishing
- [11] Neyens, E. i sur., 2003. Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 98(1-3): p. 91-106
- [12] Wang, G.S., S.T. Hsieh, and C.S. Hong, 2000. Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Research* 34(15): p. 3882-3887

-
- [13] Marinović, V., Fotokatalitička razgradnja azo bojila sol-gel filmovima titanijevog dioksida. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012
- [14] Toor, R. and M. Mohseni, 2007. UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. Chemosphere 66(11): p. 2087-2095.

PRILOZI

I. CD-R disc